

**Богомольный В. М.**

**Монахов А. В.**

**Феоктистов Н. А.**

**ИГУПИТ (Москва)**

### **Моделирование физических процессов солнечной энергетики**

С целью выбора материалов для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии в электрическую, сформулирована физико-математическая модель неразрушающего метода определения поверхностной энергии структур металл – диэлектрик – металл (МДМ).

Электрофизические и химические свойства кристаллических материалов, используемых в микроэлектронике и информационных системах, зависят от их поверхностной энергии [1-4].

Экспериментально установлено, что фотоэлектрический эффект представляет собой начальную *обратимую* стадию электрического пробоя кристаллических полупроводников, которая носит резонансно-волновой характер [4]. Анализ динамических процессов перехода начальной обратимой стадии оптического пробоя полупроводников (когда еще нет механических разрушений кристаллической решетки) в необратимую стадию электротермического пробоя, позволяет наиболее точно электрофизическим неразрушающим методом определить *оптимальные* конструктивно-технологические параметры и поверхностную энергию (ПЭ) ФЭП [2].

С целью обоснования выбора материалов и увеличения КПД фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии, в этой работе показана возможность использования полупроводников и полярных диэлектриков с дефектами структуры. В ФЭП с пластинами из кремния с шероховатой поверхностью поглощение солнечного света увеличивается примерно в  $n^2$  раз ( $n$  – показатель преломления) по сравнению с плоской поверхностью.

Стоимость полупроводниковых пластин с несовершенствами структуры (Solar grade silicon) из промежуточного между «грязным» металлургическим кремнием и дорогим материалом для интегральных схем (ИС) может быть порядка 30 \$ за килограмм, а монокристаллов для ИС ~ 180 \$ (т. е. в ~ 6 раз меньше).

Аномально большая фотоэдс в субмикронных кристаллических пленках германия и арсенида галлия (по сравнению с обычными *микронной толщины*) объясняется тем, что они представляют собой набор последовательно соединенных микровыпрямительных устройств из гетеропереходов «аморфный – кристаллический проводник» (аналогичный барьеру Шоттки). Пленки GaAs, полученные методом ионно-кластерного распыления, неоднородны и имеют размер «зерна» 5-20 нм. На границах раздела наблюдаются явления, аналогичные переходам «металл - полупроводник». Размер «зерна» соответствует диаметру мельчайшей твердой частицы [2]. При получении композитов необходимо согласование ПЭ материалов.

Обнаружено увеличение фотоэдс в сегнетоэлектрических гетероструктурах. Кроме эффекта выпрямления это объясняется несколькими причинами: 1) *шероховатостью границы* раздела «металл – полярный диэлектрик», что позволяет преобразовывать и усиливать фотоинжекционный ток с «микроострий» металлического электрода; 2) минимальной величиной энергопотребления в начальной обратимой стадии пробоя, когда в режиме неустойчивости тока, ограниченного пространственным зарядом, вероятен эффект *резонансного усиления* внешнего электромагнитного излучения (кинетический эффект) [4]; 3) наличием микронеоднородностей структуры, необходимых для накопления и транспорта свободных зарядов; 4) межслоевой поляризацией Максвелла-Вагнера.

Комплекс этих физических явлений в ФЭП характеризуется аномально высокой концентрацией напряженности электрического поля вблизи кончика «микроострия» на поверхности электрода, которая зависит от отношения

высоты микровыступа к радиусу кривизны его вершины. Высоту «микроострия» можно измерить, например, растровым микроскопом, а радиус кривизны острия вершины микровыступа на внутренней границе раздела материалов  $R$  практически невозможно точно измерить. Минимальный размер радиуса кривизны  $R$  может быть в первом приближении соизмерим с размером мельчайшей твердой частицы (кластера) материала.

Физические свойства материалов наряду с химическим составом определяется несовершенствами структуры их поверхности и межфазными границами в композитах. Вакансии, дислокации и микротрещины сосредоточены преимущественно в тонких (3-10 мкм) поверхностных слоях, которые чрезвычайно неоднородны по химическому составу, структуре, упругим и оптическим свойствам и поляризуемости. Поэтому физико-механические свойства поверхностного слоя отличаются от объемных [1-4].

Поверхностная энергия характеризует не только механические, но и электрофизические и химические свойства материалов [1-3], которые зависят от истории нагружения и наличия дефектов структуры. Шероховатость поверхности металлических электродов, используемых в ФЭП, определяется *отношением высоты микровыступов* на поверхности электродов структур металл – диэлектрик – металл (МДМ) к *радиусу кривизны* их вершин [1-4]; который может быть сравним с размером мельчайшей механически устойчивой твердой частицы (кластера – элементарной частицы состоящей из ансамбля атомов [4, 5]). В настоящей работе дана формула для расчета  $R$ .

Основным параметром любого материала является *электрохимический потенциал*. Результаты экспериментальных исследований поверхностного натяжения твердых тел – электродов, контактирующих с жидким электролитом даны в [1].

Ансамбль атомов или молекул может стать *зародышем твердой фазы* при наличии определенной величины *контактной разности потенциалов* на межфазной границе. Минимальный размер зародыша определяется из условия,

что на его емкости  $C$  заряд  $Q$  в материале с *относительной* диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{33}^T$  создает *контактную разность потенциалов* [2]

$$\Delta\varphi = \frac{Q}{\epsilon_{33}^T C}.$$

В газовой среде вместо разности электрохимических потенциалов твердого тела и газа, используют величину *энергии сродства электронов* к атомам зародыша твердой фазы (электроотрицательность вещества) [3].

При измерении поверхностной энергии (ПЭ) твердых тел следует различать *обратимую упругую деформацию растяжения* поверхности твердого тела и энергию, *необходимую для разрушения* поверхностного слоя, когда возникают новые поверхности, (например, свежеобразованные «берега» трещин) [1].

Различают два подхода к оценке ПЭ: 1) при растяжении единицы площади поверхности [Дж/м<sup>2</sup>], 2) силы натяжения, отнесенной к единице толщины поверхностного слоя [Н/м]. Минимальная толщина поверхностного слоя может быть сравнима с размером одной или нескольких *мельчайших твердых частиц – кластеров* [2, 3].

*Величина ПЭ меняется в процессе деформации.* Физико-механические свойства материалов определяются *кинетическим процессом накопления повреждений в течении всего времени* нагружения (механического, электрического и температурного), иногда одновременно *на всех структурных уровнях* [2]. Прочность материала, поэтому, определяется не только критическим актом потери сдвиговой устойчивости в момент разрушения (который соответствует  $\sigma_{вр}$  – пределу прочности), а *энергией упругой деформации, накопленной до разрушения* [2].

Микротрещины и дислокации, концентрация и движение которых определяет пластические деформации, появляются *задолго до разрушения*. Вначале они зарождаются на поверхности и вносят заметный вклад в ПЭ и *электрическое сопротивление* материалов (*транспорт электронов идет по*

*дефектам структуры в поверхностном слое*). Поэтому одним из простых и в то же время наиболее точных *неразрушающих методов исследования физико-механических характеристик и прочности* материалов является измерение их *электрического сопротивления* [2], или токов утечки, экзоэлектронной эмиссии, а также электромагнитного излучения, возникающих при хрупком разрушении [2, 4].

Не только разрушение, но и упругая и пластическая деформации твердых тел происходят *скачками*. График  $\sigma(\epsilon)$  представляет собой *ступенчатую функцию*, после каждого *скачка деформации* возникают акустические колебания и выброс электронов. Если изгибать тонкую стальную пластину и замкнуть ее через микроамперметр на Землю, то можно регистрировать токи, возникающие при её *упругой деформации*.

Процессы разрушения *хрупких кристаллических диэлектриков*, как правило, сопровождаются *электромагнитным излучением* (в широком диапазоне частот), вызванным распространением трещин в материале со скоростью звука или *акустическими колебаниями* [2, 4], которые регистрируются стандартными радиотехническими методами и могут быть использованы при дистанционном измерении ПЭ конструкционных материалов [2, 4, 7, 10, 13, 18].

Измерения ПЭ твердых тел затруднены тем, что необходимо установить момент перехода упругой обратимой деформации растяжения поверхности, в *необратимую стадию разрушения*.

Трудность заключается не только в том, что напряженно-деформированное состояние (НДС) поверхностного слоя имеет неоднородный тензорный характер, но и тем, что чрезвычайно локализовано в области жестких включений, трещин и дислокаций [1-7].

Для измерения поверхностной энергии необходимо разделить напряженное состояние тонкого *поверхностного слоя* и *объема* материала в *пространстве и во времени*. Поэтому измерение ПЭ (межфазная тензиометрия) – одна из наиболее трудных задач экспериментальной физики твердого тела [1-7, 9].

Количественная оценка ПЭ возможна в структурах металл-диэлектрик-металл (МДМ), которые применяются в ФЭП, пьезоэлектрических преобразователях и полярных конденсаторах, в полевых транзисторах (подзатворный диэлектрик), в диэлектрических диодах, автоэмиссионных катодах и дисплеях ЭВМ.

В структурах МДМ и «металл-диэлектрик-полупроводник» (МДП) активным элементом является *переходная область вблизи поверхности контакта различных материалов* [4, 7, 10, 16]. Одной из причин нестабильности электрофизических свойств структур МДМ, является инжекция электронов в диэлектрик из катода и неустойчивость электронных процессов в зависимости от *образования и развития дефектов структуры вблизи поверхности контакта тонкого диэлектрического слоя с металлом* [7, 9, 10]. В связи с этим в физике твердого тела возникло самостоятельно научное направление – *диэлектрическая электроника*, предметом изучения которой являются *инжекционные точки в диэлектриках* [2, 4]. Вследствие инжекции электронов из электродов, тонкослойные диэлектрики, контактирующие с металлом, проявляют *полупроводниковые свойства*.

Энергия активации типичных полупроводников (Si, Ge)  $\Delta E$  имеет порядок  $\Delta E \approx 0,1 - 0,25$  эВ. Этим объясняется их высокая чувствительность к малейшим изменениям давления, температуры и электрического поля. Структуры МДМ на основе высокоомных полярных диэлектриков с относительно диэлектрической проницаемостью порядка тысячи и более, в отличие от полупроводников имеют на порядок большее быстроедействие и высокую стабильность характеристик. Поэтому в тонкослойных пьезоэлектрических структурах МДМ, можно наиболее точно измерить поверхностную энергию [4, 7, 13].

Возле вершин микровыступов на поверхности электродов, где возникает напряженность электрического поля в  $\sim 50 - 100$  раз больше усредненной – интегральной по толщине структур МДМ [4]. Это приводит к образованию «горячих» электронов, их термоэлектронной эмиссии и неустойчивости

электронной подсистемы в целом. Поток инжектируемых в диэлектрик электронов, в каналах диаметром (30 - 60 мкм), компенсированный положительным зарядом кристаллической решетки, образует в токовых шнурах низкотемпературную *квазинейтральную плазму* (в которой концентрация положительных и отрицательных зарядов примерно одинаковы [2, 13]). Квазинейтральность твердотельной плазмы приводит к спонтанному возникновению участка отрицательной дифференциальной проводимости на ВАХ структуры МДМ [2, 4, 7].

Поток инжектированных электронов вызывает джоулев нагрев высокоомной диэлектрической среды и приводят к S-образной вольт-амперной характеристике МДМ структуры. В условиях электрической и температурной неустойчивости при критическом напряжении на электродах структуры МДМ, соответствующим первой точке перегиба S-образной ВАХ, случайные флуктуации электрического поля, обычно связанные с несовершенствами структуры, усиливаются и при резком *необратимом росте температуры электрического слоя* в структуре МДМ самопроизвольно возникают колебания тока.

Первой точке перегиба на ВАХ диэлектрического диода (структуры МДМ) соответствует нагрев в целом образца на несколько градусов. Локальная температура нагрева в «*точке*» возле вершины микроострия может быть на два порядка больше, чем в объеме диэлектрика [4, 7, 10].

Начиная с первой точки перегиба S-образной ВАХ *начинается* резкий, почти вертикальный участок зависимости температуры нагрева от времени (необратимая стадия электротермического пробоя диэлектрического слоя) [4]. Для анализа работы электронных приборов обычно используется вольт-амперные характеристики. Для получения более полной и точной информации целесообразно использовать второй диагностический параметр – *температуру*.

Измеряя *повышение температуры методом инфракрасной томографии* по сравнению с *начальной* температурой (или с температурой окружающей среды) можно точно установить начало необратимой стадии и механического

разрушения [2, 4]. Поэтому в пьезоэлектрических структурах можно наиболее точно измерить *начало процесса разрушения* диэлектрического слоя, автоматически регистрируя разность электрических потенциалов на электродах. Зная напряженность электрического поля, пьезоэлектрические и упругие константы при помощи соотношений электроупругости можно вычислить поверхностную энергию  $\gamma$  из формулы Гриффитса [2, 4, 7]

$$\sigma_{кр} = \left( \frac{2\gamma E_{упр}}{\mu\pi d_{ср}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{кр}$  – критическое механическое напряжение, при котором начинается разрушение;  $E_{упр}$  – модуль упругости,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $d_{ср}$  – усредненный размер кристаллита (зерна) [4, 7]. Напряжение  $\sigma_{кр}$  вычисляется методами теории электроупругости через напряженность электрического поля  $E_z$  [8].

На основании аналогии между распределением электрического поля в диэлектрике и механических напряжений в твердом теле *концентрация напряженности электрического поля вблизи вершины микровыступа* на поверхности электрода структуры МДМ может быть вычислена по формуле [4, 7]

$$E_z = \langle E_z \rangle \left( 2 \sqrt{\frac{H}{R}} \right), \quad (2)$$

где  $\langle E_z \rangle = - \frac{2V_0}{h}$  ( $\pm V_0$  – электрические потенциалы на электродах структуры МДМ,  $h$  – толщина диэлектрического слоя),  $H$  и  $R$  – высота и радиус кривизны вершины микровыступа.

Оценка радиуса кривизны вершины микровыступа на поверхности электрода  $R$  можно вычислить через величину *диаметра мельчайшей твердой частицы (кластера)*  $d_{ср}$ , который может быть измерен методами дифракции медленных электронов, вторичного электронного излучения и при помощи рентгеноструктурного анализа [6, 7, 9, 10]. Согласно экспериментальным



данным радиус кривизны вершины микровыступа на поверхности электрода может быть равен  $R \approx 10 - 15$  нм, а плотность микроострий –  $10^8$  м<sup>-2</sup> (частица размером  $\sim 10$  нм обычно называется кластером) [10].

Из сравнения расчета с экспериментом следует, что оценка размера мельчайшей твердой частицы соизмерима с диаметром сферической области взаимодействия локализованных электронов с атомами кристаллической решетки [2, 4]. Такой подход является развитием конфигурационной модели электронного строения сплавов переходных металлов [11, 12]. Понятие о локализованных электронах, *осуществляющих химическую связь атомов*, возникло в *квантовой теории диэлектриков*. В монографии [11] с. 19 даны формулы для расчета *статистических весов сферически симметричных механически стабильных конфигураций  $d$  – валентных электронов*, осуществляющих химическую связь.

Устойчивое электродинамическое *равновесие* между положительным объемным зарядом группы атомов и общим отрицательным зарядом *локализованных электронов является естественным условием существования прочных мельчайших кристаллитов* [2, 11, 12]. Радиус сферической области взаимодействия валентного электрона с кластером  $R_T = \frac{d_{sp}}{2}$  определяется по формуле [2, 13]

$$R_T = \frac{2e^2}{3\varepsilon_{33}^T \varepsilon_0 kT}, \quad (3)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $\varepsilon_{33}^T$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура образования твердой фазы. Аналогичное (3) выражение получено в [14].

В монографии [5] показано, что кристаллические материалы состоят из мельчайших «зерен» содержащих ансамбли порядка десятков или сотен атомов,

аналогичные представления содержатся в [14]. В связи с этим есть основание предполагать, что минимальный размер дислокации и радиуса кривизны вершины трещины сравним не с постоянной кристаллической решетки, а, что более вероятно, с размером элементарной твердой частицы (кластера).

Из (1) с учетом (2) энергия поверхности диэлектрика вблизи электрода диэлектрического диода с учетом концентрации напряжений вблизи микровыступа на металлической поверхности электрода вычисляются по формуле [7]

$$\gamma = \frac{(\varepsilon_{23}^T \varepsilon_0)^2 (E_z)^4}{8E_{упр}(1-\mu^2)}, \quad (4)$$

где  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $E_z$  – напряженность электрического поля, которая вычисляется по формуле (2),  $E_{упр}$  – модуль упругости диэлектриков даны в [8].

В формуле (1) величина внутреннего нормального напряжения, возникающего на границе контакта «металлический электрод – полярный диэлектрик» может быть вычислена по формуле ([16] с. 45)

$$\sigma_{кр} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{23}^T - a)E_z^2}{2} + d_{33}E_zE_{упр}, \quad (5)$$

где  $a$  – определенная из эксперимента постоянная, которая характеризует изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от деформаций, электрического поля и температуры.

Выводы:

1. В современных ФЭП солнечной энергии в электрическую используются многослойные, композиционные материалы и гетерогенные полупроводниковые структуры [15-20], в которых границы раздела материалов определяют характеристики оптически прозрачных полупроводников. Для увеличения КПД ФЭП необходимо согласование физико-механических характеристик материалов и количественная оценка концентрации

электрических, механических и температурных полей возле несовершенств структуры кристаллической решетки. Сформулирована резонансно-волновая модель начальной обратимой стадии электрического пробоя диэлектриков [4, 7, 10, 13].

2. Приведенные в статье формулы можно использовать при выборе материалов и конструктивных параметров устройств оптоэлектроники и солнечных батарей [17].

3. Для диагностики параметров полупроводниковых материалов в процессе производства ФЭП целесообразно использовать измерения токов утечки и температуры нагрева при действии постоянного внешнего электрического поля, критическая величина которого определяется первой точкой перегиба вольт-амперной характеристикой структуры металл-диэлектрик-металл (МДМ). Первой точкой перегиба S-образной ВАХ соответствует повышение температуры образца на 2-5 градусов, что может быть точно измерено методом инфракрасной томографии [2,7].

4. В оптоэлектронике и телекоммуникациях используются многослойные оптически прозрачные тонкие полупроводниковые и диэлектрические слои. В связи с расчетом спектральных характеристик отражения и поглощения света необходима *количественная оценка шероховатости поверхности и границ раздела* слоев. Математические модели и результаты сравнения расчета параметров шероховатости с экспериментами, выполненными методами спектральной фотометрии и атомно-силовой микроскопии даны в [18].

5. Модели расчёта оптимальной толщины пластин кремния и арсенида галлия и выбора конструктивно-технологических параметров ФЭП даны в [19, 20].

6. Остаточные технологические механические напряжения, (возникающие в процессе термообработки кристаллических пластин Si и GaAs), существенно влияют на электрофизические и оптические свойства полупроводниковых и диэлектрических кристаллов. Оценку остаточных

напряжений, возникающих при производстве ФЭП, можно выполнить по формуле (5) [16].

#### Список литературы:

1. Гохштейн Л. Л. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976.-400с.
2. Богомольный В. М. Физика прочности. М.: МГУС, 2005. – 308с.
3. Русанов А. Н., Прохоров В. А. Межфазная тензиометрия. Спб.: Химия, 1994. – 400с.
4. Богомольный В. М. Электрофизический метод оценки поверхностного разрушения диэлектриков, контактирующих с металлом // Измерительная техника. 2004. №10. С. 52-56.
5. Веснин Ю. И. Вторичная структура и свойства кристаллов.- Новосибирск: СО РАН, 1997. - с.61-67.
6. Ильин В. К. Восстановление и упрочнение деталей машин методами диффузной металлизации. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. 2003. -117 с.
7. Богомольный В. М. Экспериментально-расчетный метод измерения поверхностной энергии полярных диэлектриков. //Измерительная техника. 2005. №4. – с. 57-60.
8. Богомольный В. М. Электрокерамика в бытовой технике. М.: Легпромбытиздат, 1992. – 96 с.
9. Болеста А. В. Моделирование процессов на внутренних границах раздела в наноструктурах: автореф. дисс.... д.ф.-м.н. –Новосибирск, 2003. – 19с.
10. Рожков В. М. Длительность стадии разрядного канала //ЖТФ. 2003. Т.73. Вып 1. - с. 51-54.
11. Самсонов Г. В., Прядько И. Ф., Прядько Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. Киев: Наукова Думка, 1971. – 203 с.
12. Самсонов Г. В., Прядько И. Ф. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976. – 339 с.

13. Богомольный В. М. Расчет резонансных эффектов при электротермическом разрушении структур МДМ // Измерительная техника. 2000. №6. - с. 53-54.
14. Потапов А. А. Деформационная поляризация: Поиск оптимальных рашений. Новосибирск: СО РАН, 2004. – 551 с.
15. «Materials Science and Technology. A comprehensive Treatment» Ed.: R.W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. Vol. 3A. Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics. Part 1. Ed. K.H. – J. Buschow. Weinheim – New York – Basel – Cambridge. VCH. 1992. P. 96-98.
16. Bogomol'nyi V.M. Information Transducers. Leiden; Netherlands: Brill Academic Publ. Martinus Nijhoff Publ. and VSP. 2005. –243 p.
17. Popov S. Integrated optoelectronics – the next technological revolution. //In: «Advanced Electronic Technologies and System Based on Low-Dimensional Quantum Devices». Ed.: M. Balkanski, N. Andreev. Dordrecht – Boston. 1996. –251p.
18. Тихонравов А. А. Математическое моделирование оптических слоистых структур с учетом шероховатости границ слоев: дисс... канд. ф.-м. н. - М., 2005. – 124 с.
19. Демин М. В. Физико-математическое описание полупроводникового солнечного элемента и технологического процесса его изготовления: автореф. дисс... канд. техн. наук.- М., 1988. – 19 с.
20. Фоточувствительные структуры и солнечные элементы на основе арсенида галлия/ А. Искандеров [и др.] - Ташкент: «Фан», 1986. – 144 с.